

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE
(CHIMIE STRUCTURALE)

PAR

E. DUVAL

**Résonance magnétique nucléaire de composés organophosphorés
dans le champ magnétique terrestre**

Couplages $P^{31} - H^1$

soutenue le 29 mai 1964 devant la Commission d'examen

MM. R. PÂRIS	Président.
J. C. MERLIN	} Examineurs.
G. J. BÈNÈ	
A. ERBEIA	

PUBLIÉ PAR LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

1964, Vol. XIX, n° 5, mai

PARIS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554209_0038

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE
(CHIMIE STRUCTURALE)

PAR

E. DUVAL

Résonance magnétique nucléaire de composés organophosphorés dans le champ magnétique terrestre

Couplages $P^{31} - H^1$

soutenue le 29 mai 1964 devant la Commission d'examen

MM. R. PÂRIS *Président.*

J. C. MERLIN
G. J. BÈNÈ
A. ERBEIA } *Examineurs.*

PUBLIÉ PAR LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

1964, Vol. XIX, n° 5, mai

PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Doyens honoraires..... MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires.. MM. LOCQUIN, DE LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA,
JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen M. BRACONNIER.

Assesseurs MM. MESNARD, BODIN.

PROFESSEURS

LONGCHAMBON	Minéralogie.	SARAZIN.....	Physique nucléaire.
PRETIRE.....	Chimie industrielle.	BODIN.....	Microbiologie et mycologie.
COURTY.....	Chimie-physique.	PERES	Physiologie.
KUHNER.....	Botanique.	MESNARD.....	Électronique.
MALECOT.....	Mécanique rationnelle et appliquée.	GRANDMONTAGNE...	Physique.
PÂRIS.....	Chimie minérale.	BOUTILLIER.....	Minéralogie.
AUMERAS.....	Chimie.	LAFOUCRIÈRE	Physique nucléaire.
COLONGE.....	Chimie organique.	DREUX.....	Chimie organique.
JANIN.....	Physique générale.	TEICHNER	Chimie industrielle.
FLANDRIN.....	Géologie appliquée.	PAVANS de CECCATTY.	Zoologie.
BERNARD	Physique industrielle.	MERLIN	Chimie analytique.
DUFAY Jean	Astronomie.	DUFAY Maurice...	Physique de l'atmosphère.
NIGON	Zoologie expérimentale.	FRAISSE	Mathématiques.
GAUTHIER Henri...	Géologie générale.	LUBET.....	Physiologie.
WAUTIER.....	Zoologie.	PHILBERT.....	Physique nucléaire.
CHOPIN	Chimie biologique.	COHEN-ADAD	Chimie.
CUEILLERON.....	Chimie.	DAVID Louis.....	Géologie générale.
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral.	CHANEL.....	Psychophysiologie.
EYRAUD Charles...	Chimie-physique appliquée.	MAURY.....	Méthodes des mathématiques de la physique.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

GAUME.....	Physique.	GAUTHIER Jean....	Chimie.
DEPRAZ.....	Physique nucléaire.	CHENEVOY.....	Géologie appliquée.
FÉRON	Mathématiques.	GINET.....	Zoologie.
LAFORGUE.....	Physique.	ÂSCH	Physique.
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.	MICHEL Pierre....	Minéralogie.
UZAN	Physique S. P. C. N.	DUCET.....	Biologie végétale.

MAITRES DE CONFÉRENCES

MAITROT (M ^{lle})....	Physique.	ERBEIA.....	Physique.
ERICSON (M ^{me})....	Physique générale.	DESCOTES.....	Chimie organique.
GEVIN	Géologie générale.	PICARD Philippe...	Mathématiques.
PONASSE	Mathématiques.	LEMOIGNE	Botanique.
d'INCAN	Physique.	DEMARCO.....	Géologie générale.
MARTEL	Mécanique.	MICHEL Georges...	Biochimie.
LEFEBVRE.....	Mathématiques.	LEBRETON	Biologie végétale.
PERNET.....	Mathématiques.	DAVID Jean.....	Biologie animale.
CHERY.....	Physique.	TOUSSET.....	Chimie propédeutique.
BERGEON	Physique C. S. U.	FEUVRAIS Louis...	Physique électricité.
GAUTHERON (M ^{lle})..	Chimie biologique.	PICARD Claude....	Mathématiques.
MATHIEU.....	Mécanique des fluides.	SCHMITT Roger...	Physique M. P. C.

Maître de Conférences adjoint Chimie..... M. PIERRON.

Secrétaire Principal Honoraire..... M. ROUX.

Conseiller Administratif..... M. BURNET.

Ce travail a été effectué à l'*Institut de Physique* de Genève et à la station de Jussy qui en dépend.

Je tiens à remercier tout particulièrement, M. le professeur BÉNÉ qui m'a proposé le sujet et a manifesté un vif intérêt à l'égard de ces recherches, ainsi que le Dr HOCHSTRASSER qui a mis à ma disposition l'installation qu'il avait construite.

J'adresse également mes remerciements à M. le professeur KOIDÉ de l'Université de Tokyo qui a bien voulu m'aider dans l'élaboration de la dernière partie de cette thèse.

Ma reconnaissance va ensuite à mes collaborateurs avec qui les discussions ont été fructueuses.



SOMMAIRE

INTRODUCTION	2
PREMIÈRE PARTIE	
PRINCIPE DE RÉSONANCE ET DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	2
A. Étude du phénomène de résonance	2
1. Mouvement d'un noyau isolé.....	2
2. Équations de Bloch (3).....	4
B. Spectromètre	6
1. Pont en T « ponté ».....	7
2. Bobine	7
3. Hétérodynage (4)	8
4. Champ magnétique terrestre, compensation, balayage.....	8
5. Caractéristiques du spectromètre.....	8
DEUXIÈME PARTIE	
THÉORIE DES SPECTRES.....	9
A. Déplacement chimique et couplage indirect.....	9
1. Déplacement chimique.....	9
2. Constante de couplage indirect spin-spin.....	9
B. Détermination théorique d'un spectre	9
1. Hamiltonien.....	9
2. Détermination des niveaux d'énergie stationnaires.....	10
3. Transitions et règles de sélection.....	11
4. Détermination des fonctions d'ondes stationnaires.....	11
5. Intensités relatives des transitions	12
TROISIÈME PARTIE	
ÉTUDE DU SPECTRE DU TRIÉTYLPHOSPHITE.....	12
A. Spectre en champ élevé	12
B. Spectre en champ faible.....	13
1. Spectre expérimental	13
2. Spectres théoriques.....	13
3. Spectre calculé par un ordinateur I. B. M.....	18
QUATRIÈME PARTIE	
INTERPRÉTATION DES INTERACTIONS $P^{31}-H^1$	18
A. Nature de l'interaction noyau-noyau	18
1. Interaction magnétique électron-noyau.....	18
2. Interaction indirecte entre deux noyaux.....	19
B. Interaction noyau-noyau et structure moléculaire	20
1. Caractère « S » des électrons de liaison.....	20
2. Nature des liaisons.....	20
3. Structure géométrique de la molécule.....	21
C. Interprétation des valeurs relatives des constantes d'interaction $P^{31}-H^1$ dans les triéthyl, phosphate, phosphite, et phosphine	21
1. Différence entre J_{PCH_3} et J_{PCH_2}	21
2. Différence entre les constantes d'interaction d'une molécule à l'autre.....	21
CONCLUSION	22
BIBLIOGRAPHIE.....	23

INTRODUCTION

Différentes études ont déjà été faites sur la résonance magnétique en champ très faible. Citons en particulier celle de HOCHSTRASSER (1) qui a utilisé le champ magnétique terrestre comme champ directeur et a pu ainsi mesurer les largeurs de raies de différents corps avec beaucoup de précision et en déduire les temps de relaxation.

Dans cette même étude, l'auteur a montré qu'un spectromètre de résonance pouvait servir de magnétomètre et il a pu ainsi déterminer la valeur du champ magnétique terrestre avec une précision dépassant le microgauss.

ERBEIA (2) en utilisant un champ directeur de l'ordre du gauss, a montré que la résonance dans les champs très faibles s'avérait intéressante pour la mesure des constantes d'interaction indirecte.

Prenant la suite de ces différentes recherches, notre travail a eu pour objet l'étude des spectres de molécules plus complexes que celles qui ont servi à expérimenter les appareils construits par les auteurs cités ci-dessus. En particulier, nous avons obtenu, à l'aide du spectromètre construit par HOCHSTRASSER, le spectre de résonance du proton dans la molécule de triéthylphosphite. La vérification théorique de la position et de l'intensité des raies a été faite et, ainsi, nous avons pu montrer que la résonance magnétique dans les champs faibles pouvait, dans certains cas où la résonance dans les champs forts ne le permet pas de façon directe, déterminer les signes relatifs des constantes d'interaction indirecte.

Des valeurs relatives de ces différentes constantes d'interaction, nous avons essayé de tirer des conclusions sur la configuration électronique des molécules.

PREMIÈRE PARTIE

PRINCIPE DE RÉSONANCE ET DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

La résonance magnétique se manifeste macroscopiquement par une variation de l'aimantation de la substance paramagnétique soumise à deux champs magnétiques perpendiculaires, l'un constant, l'autre oscillant.

Le but du spectromètre que nous utiliserons est donc de mesurer cette variation d'aimantation. Mais avant de décrire cet appareil, il nous faut étudier ce phénomène dans le cas le plus simple, c'est-à-dire décrire le mouvement d'un ensemble de spins sans interaction entre eux.

A. Étude du phénomène de résonance.

1. Mouvement d'un noyau isolé.

Soit un noyau doué d'un moment cinétique $\vec{a}$ et d'un moment magnétique $\vec{\mu}$, tel que :

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{a}$$

γ étant le rapport gyromagnétique.

Plaçons-le dans un champ magnétique $\vec{H}$, il sera alors soumis à un couple $\vec{\mu} \wedge \vec{H}$, et d'après le théorème du moment cinétique :

$$\frac{d\vec{a}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \vec{H}$$

ou :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \cdot \vec{\mu} \wedge \vec{H}$$

Si on choisit un système de coordonnées tournantes autour de l'axe Oz , à une vitesse angulaire ω , on aura :

$$\gamma \cdot \vec{\mu} \wedge \vec{H} = \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial t} + \vec{\omega} \wedge \vec{\mu}$$

$\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial t}$ étant la variation du moment magnétique dans ce système d'axes tournants.

On peut écrire aussi :

$$\gamma \vec{\mu} \wedge \left[\vec{H} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right] = \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial t}$$

Si le champ $\vec{H}$ est égal à un champ $\vec{H}_0$ constant dirigé suivant l'axe Oz , le moment magnétique sera fixe dans le système d'axes tournants lorsque :

$$H_0 = -\frac{\omega}{\gamma}$$

$$\omega_0 = -\gamma H_0$$

Dans ce cas donc, le noyau a un mouvement de précession autour de Oz , de vitesse angulaire ω_0 .

Appliquons maintenant, tout en conservant le champ H_0 , un champ oscillant de pulsation ω et d'amplitude $2H_1$ suivant Ox , avec $H_1 \ll H_0$. Ce champ est équivalent à un champ tournant à la vitesse angulaire $\vec{\omega}$ dans le même sens que $\vec{\omega}_0$ et d'amplitude H_1 , car la composante tournant dans le sens inverse n'a pratiquement aucune influence sur le mouvement du noyau.

On a donc, si H_e est le champ efficace, $\vec{r}$ et $\vec{k}$ étant les vecteurs unitaires sur les axes Ox et Oz dans le système d'axes tournants :

$$\vec{H}_e = \left[H_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right] \vec{k} + H_1 \vec{r}$$

$$(H_e)^2 = \left(H_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right)^2 + H_1^2$$

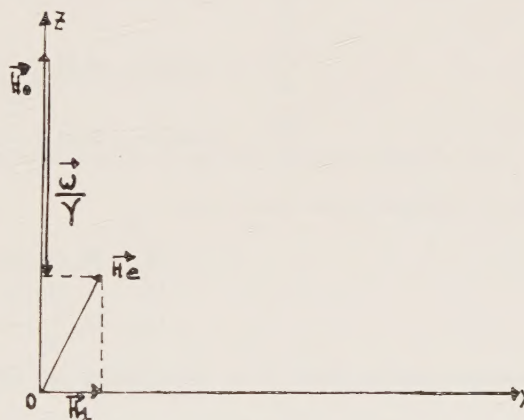


FIG. I.

Le noyau effectue un mouvement de précession autour de H_e avec une vitesse angulaire ω' telle que :

$$(\omega')^2 = (\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2$$

avec :

$$\omega_1 = \gamma H_1$$

lorsque $\omega = \omega_0$, c'est-à-dire à la résonance :

$$H_e = H_1 \quad \text{et} \quad \omega' = \omega_1$$

le noyau précesse autour du champ H_1 si bien que le moment magnétique prend une résultante non nulle suivant Ox . Il y aura alors création d'une f. e. m. induite dans une bobine placée suivant l'axe Ox lorsque nous passerons sur la résonance. La mesure de cette tension constitue le principe du spectromètre.

Étudions maintenant le mouvement d'un ensemble de spins d'une substance possédant un paramagnétisme d'origine nucléaire. Lorsque nous appliquerons un champ magnétique H , la résultante des moments magnétiques nucléaires, suivant la direction de ce champ, ne prendra pas une valeur constante de manière brutale, mais tendra vers cette valeur de façon exponentielle. Il y aura échange d'énergie, soit entre le système de spins et le réseau, soit entre les spins eux-mêmes. Le mouvement d'un tel ensemble a été étudié par BLOCH.

2. Équations de Bloch (3).

Afin de rendre compte des échanges d'énergie cités ci-dessus, BLOCH fait intervenir les termes suivants, M étant le moment magnétique de l'ensemble :

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}; \quad \frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}; \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}$$

La première expression indique que M_z tend vers M_0 selon une loi exponentielle de constante de temps T_1 , lorsque l'on applique un champ H_0 suivant Oz . Les deux autres traduisent la décroissance exponentielle de constante T_2 , de M_x et M_y , lorsque l'on coupe le champ H_1 .

Les équations de BLOCH s'écriront donc :

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} - \gamma(M_y H_z - M_z H_y) + \frac{1}{T_2} M_x &= 0 \\ \frac{dM_y}{dt} - \gamma(M_z H_x - M_x H_z) + \frac{1}{T_2} M_y &= 0 \\ \frac{dM_z}{dt} - \gamma(M_x H_y - M_y H_x) + \frac{1}{T_1} (M_z - M_0) &= 0 \end{aligned}$$

Le champ appliqué ayant pour valeur :

$$\begin{aligned} H_x &= H_1 \cos \omega t \\ H_y &= -H_1 \sin \omega t \\ H_z &= H_0 \end{aligned}$$

soit U l'aimantation en phase, V en quadrature par rapport au champ de radiofréquence, telles que :

$$U = \chi' H_1 \quad V = -\chi'' H_1$$

avec :

$$\chi = \chi' - j\chi''$$

χ étant la susceptibilité imaginaire.

On peut alors écrire :

$$\begin{aligned} M_x &= U \cos \omega t - V \sin \omega t \\ M_y &= -U \sin \omega t - V \cos \omega t \end{aligned}$$

U et V sont alors données par les expressions suivantes, lorsque nous travaillons en « balayage lent » :

$$\begin{aligned} U &= \frac{\gamma H_1 T_2 \cdot \gamma \delta H T_2}{1 + (\gamma \delta H T_2)^2 + (\gamma H_1 T_2)^2 T_1/T_2} M_0 \\ V &= \frac{-\gamma H_1 T_2}{1 + (\gamma \delta H T_2)^2 + (\gamma H_1 T_2)^2 T_1/T_2} M_0 \end{aligned}$$

avec :

$$\delta H = \frac{1}{\gamma} (\omega - \omega_0)$$

U sera maximale pour deux valeurs de δH :

$$\delta H = \pm \frac{1}{\gamma T_2} \sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

tandis que V sera maximale pour $\delta H = 0$, or pour cette valeur :

$$M_x = \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \sin \omega t, \quad M_y = \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \cos \omega t$$

Le vecteur M est alors en retard de $\frac{\pi}{2}$ sur H_1 , de telle sorte qu'il absorbe le maximum d'énergie fournie par H_1 dans cette position.

Pour cette raison, V est appelée absorption, tandis que U qui n'est responsable d'aucune dissipation d'énergie est appelée dispersion. La courbe d'absorption a la forme d'une courbe de Lorentz d'une demi-largeur à mi-hauteur :

$$\Delta H = \frac{1}{\gamma T_2} \sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

D'autre part, la valeur maximale de V est fonction de H_1 et est elle-même maximale pour :

$$H_1 = \frac{1}{\gamma T_2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$$

V vaut alors :

$$V_{max.} = \frac{M_0}{2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$$

L'aimantation en phase, dans une certaine limite, tend à devenir indépendante de H_1 :

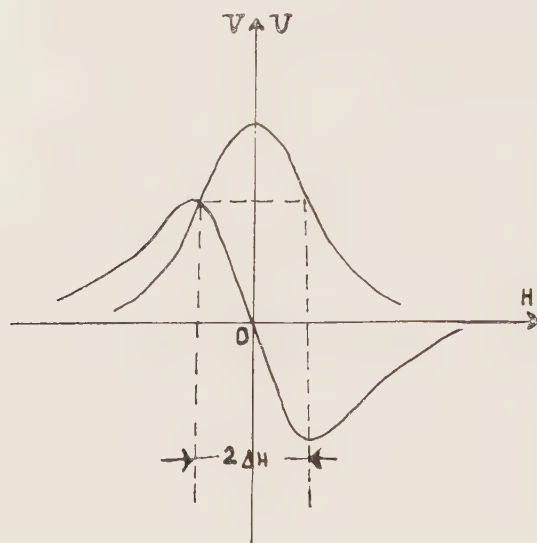


FIG. 2. — Courbes de dispersion et d'absorption.

B. Spectromètre.

Deux procédés peuvent être utilisés pour détecter la résonance. Soit disposer deux bobines perpendiculairement, l'une d'émission créant le champ H_1 , l'autre de réception, où se produira la f. e. m. d'induction. Dans ce cas la construction sera assez délicate, car il faudra que la perpendicularité soit parfaite afin que le champ H_1 n'induisse aucune d. d. p. dans la bobine de réception.

Dans l'autre cas on n'utilise qu'une seule bobine où se produit en même temps l'émission et la réception ; mais ici, un pont est nécessaire car la f. e. m. induite à la résonance est très faible par rapport à la f. e. m. créant le champ de radiofréquence H_1 . Nous allons d'ailleurs justifier la méthode de pont dans ce qui suit.

Comme nous l'avons vu, la résonance se manifeste par une variation de la perméabilité magnétique de la substance. L'induction magnétique B qui était en dehors de la résonance :

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}_1$$

devient, au passage de la résonance :

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}_1 (1 + \chi)$$

Vu que χ est toujours faible, on peut considérer que ce sont les caractéristiques de la bobine qui changent. En effet :

$$\Phi = Li = BNS$$

Si i , N , S , sont fixes on aura :

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta B}{B}$$

Donc :

$$\frac{\Delta L}{L} = \chi$$

La résonance se traduit alors par un changement d'impédance de la bobine car, en dehors de la résonance :

$$Z = R_s + jL\omega$$

au passage de la résonance :

$$\begin{aligned} Z + \Delta Z &= R_s + jL\omega(1 + \chi) \\ &= R_s \left(1 + \frac{L\omega}{R_s} \chi'' \right) + jL\omega(1 + \chi') \end{aligned}$$

Donc, l'absorption provoque une variation de la résistance série de la bobine :

$$\frac{\Delta R_s}{R_s} = q\chi'' \quad q = \frac{L\omega}{R_s}$$

la dispersion, une variation de la self :

$$\frac{\Delta L}{L} = \chi'$$

1. Pont en T « ponté ».

Le montage utilisé est une quadripôle dont l'impédance de transfert est infinie à l'équilibre. La résonance produira un déséquilibre qui se traduira par l'apparition d'une tension à la sortie.

Le schéma de ce pont en T « ponté » est le suivant :

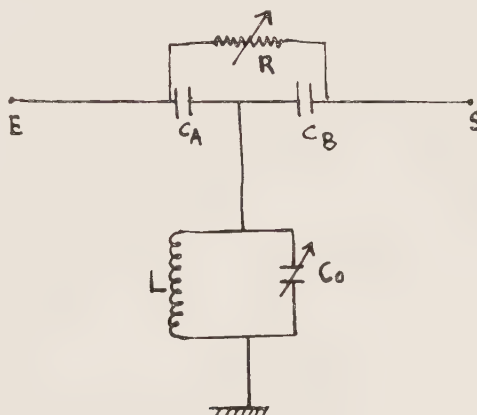


FIG. 3. — Pont en T « ponté ».

Les conditions d'équilibre sont :

$$\begin{aligned} L(C_A + C_B + C_0)\omega^2 &= 1 \\ LC_A C_B R \omega^4 &= R_s \end{aligned}$$

Pour ne pas créer d'inhomogénéité, la tête de mesure (bobine, pont) a été placée dans un chalet à une distance de 55 m du reste de l'installation. Le réglage du pont se fait de façon grossière dans le chalet contenant la tête de mesure, le réglage fin se faisant dans le chalet où sont installés les appareils de mesure. On devra donc tenir compte de la capacité du câble coaxial de réglage qui est de 45 pF/m.

2. Bobine.

Dix-neuf couches de fil de Litz sont enroulées sur un cylindre creux en plexiglas dans lequel on place le porte-échantillon.

Le facteur de qualité déterminé par Finaz, atteint 260 à 2 000 Hz, lorsque la bobine est placée dans le blindage utilisé à Jussy.

3. Hétérodynage (4).

Le but du détecteur de résonance dont nous allons donner le principe est de séparer l'absorption de la dispersion.

Nous savons que l'absorption se traduit par une variation de résistance et la dispersion, par une variation de self. Ces deux tensions sont donc déphasées de $\frac{\pi}{2}$. La différence de potentiel totale sera alors de la forme :

$$A \cos \omega t + D \sin \omega t$$

Les grilles-écrans des pentodes du lock-in sont alimentées par la tension de référence fournie par le déphaseur qui suit l'oscillateur, soit :

$$V_0 \cos (\omega t + \varphi)$$

A la sortie des pentodes on a alors :

$$\begin{aligned} V &= (A \cos \omega t + D \sin \omega t) V_0 \cos (\omega t + \varphi) \\ &= 1/2 V_0 [A \{ \cos (2\omega t + \varphi) + \cos \varphi \} + D \{ \sin (2\omega t + \varphi) - \sin \varphi \}] \end{aligned}$$

Les termes en $2\omega t + \varphi$ sont éliminés par un filtre. Il reste donc une tension continue qui sera amplifiée :

$$V = 1/2 V_0 (A \cos \varphi - D \sin \varphi)$$

Si $\varphi = 0$, nous avons l'absorption ;

$\varphi = \frac{\pi}{2}$, la dispersion.

La tension continue amplifiée entre ensuite dans un enregistreur Varian qui nous donne directement le spectre.

4. Champ magnétique terrestre, compensation, balayage.

Le champ directeur est le champ magnétique terrestre, qui a été choisi en raison de l'homogénéité qu'il fournit pour la mesure des largeurs de raies, très fines. A Jussy où l'installation est éloignée de toute habitation et de toute substance ferromagnétique, il a une valeur voisine de 0,46 Gs.

En raison de la variation qu'il subit au cours d'une journée, on a installé deux enroulements dont la constante de bobinage est de 2,2 $\mu\text{Gs}/\mu\text{A}$, créant un champ de compensation qui, étant assez faible, produit une inhomogénéité négligeable (0,1 μGs).

Afin de n'être pas gêné par les variations rapides du champ terrestre, il a été prévu de stabiliser celui-ci par un magnétomètre à vapeur de rubidium, construit par MERCK (5).

La source de courant de balayage est un générateur basse fréquence fournissant une tension en « dents triangulaires » dont la période peut être réglée. La constante des enroulements de balayage est de 3,3 $\mu\text{Gs}/\mu\text{A}$.

5. Caractéristiques du spectromètre.

La sensibilité dépend du rapport signal sur bruit, qui dans les meilleures conditions est de 150 pour une concentration en hydrogène de 0,1 kg/l. L'erreur absolue sur la mesure des distances de raies peut être inférieure à 1 μGs .

DEUXIÈME PARTIE

THÉORIE DES SPECTRES

A. Déplacement chimique et couplage indirect.

Un des buts principaux de la résonance nucléaire haute résolution est la détermination des structures moléculaires. Deux effets se traduisant sur la forme d'un spectre dépendent directement de la configuration électronique d'une molécule : le déplacement chimique et le couplage indirect entre spins.

1. Déplacement chimique.

Le champ magnétique effectif à l'emplacement du noyau est différent du champ H_0 appliqué.

Cette différence comporte deux termes, l'un dû au diamagnétisme atomique causé par les électrons périphériques, l'autre dû au paramagnétisme dont les liaisons entre atomes sont l'origine. Ces deux termes sont proportionnels au champ H_0 . Donc le déplacement chimique est important dans les champs élevés.

Dans le champ magnétique terrestre il est pratiquement inexistant. Cependant pour des molécules possédant des noyaux dont les rapports gyromagnétiques sont très différents nous voyons apparaître, dans le calcul des niveaux d'énergie, certains termes qui se comportent comme des déplacements chimiques et qui, par extension, sont appelés « déplacements chimiques internes effectifs » (6).

Il est bien évident que les origines de ce déplacement sont tout à fait différentes de celles du déplacement chimique vrai.

2. Constante de couplage indirect spin-spin.

Il faut tout d'abord remarquer que l'observation du couplage direct n'est pas possible dans les liquides, à cause du mouvement Brownien. Le couplage indirect, comme son nom l'indique, ne dépend pas directement des positions relatives des noyaux ; il se fait par l'intermédiaire des électrons. Dans le dernier chapitre nous verrons quelles en sont les origines exactes et les renseignements que l'on peut en tirer sur la configuration électronique d'une molécule.

Ce couplage fait apparaître une énergie d'interaction entre les noyaux i et j , de la forme (7) (8) :

$$h J_{ij} \vec{I}_i \vec{I}_j$$

$\vec{I}_i$ et $\vec{I}_j$ étant les vecteurs représentant les spins des noyaux i et j , J_{ij} est la constante d'interaction entre les noyaux i et j .

Cette constante qui peut être soit positive, soit négative, est indépendante du champ H_0 .

B. Détermination théorique d'un spectre.

1. Hamiltonien.

Un noyau qui possède un spin I a un moment cinétique $\hbar \vec{I}$ et un moment magnétique $\gamma \hbar \vec{I}$, γ étant le rapport gyromagnétique.

Le moment cinétique ou le moment magnétique d'un noyau dont le nombre quantique est I , pourra prendre $2I + 1$ valeurs correspondant à $2I + 1$ états indépendants du noyau. Donc un noyau de spin $1/2$ possédera deux états. Les trois composantes du spin, I_x , I_y , I_z , satisfaisant aux relations de commutation, pourront alors s'écrire d'après PAULI :

$$I_x = 1/2 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad I_y = 1/2 \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad I_z = 1/2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

L'axe O_z étant parallèle au champ H_0 , l'énergie d'interaction entre ce champ et le moment magnétique du noyau s'écrira :

$$W = -\gamma \hbar H_0 I_z$$

Si ν est la fréquence de résonance du noyau :

$$W = -h \nu I_z$$

Donc dans le cas de deux noyaux i et j , l'hamiltonien aura la forme suivante :

$$\mathcal{H} = -h [\nu_i I_{iz} + \nu_j I_{jz} + J_{ij} \vec{I}_i \vec{I}_j]$$

Lorsque nous aurons des groupes de noyaux identiques, c'est-à-dire ayant la même fréquence de résonance, nous ne ferons pas figurer le couplage entre les noyaux identiques dans l'hamiltonien, car il n'apparaîtra pas dans les énergies de transition, bien qu'en réalité ce couplage puisse être important.

On peut rendre l'hamiltonien plus facile à traiter pour le calcul de la matrice hamiltonienne en utilisant les opérateurs éleveurs ou abaisseurs.

On pose :

$$\begin{aligned} I_+ &= I_x + i I_y \\ I_- &= I_x - i I_y \end{aligned}$$

et l'hamiltonien s'écrira :

$$\mathcal{H} = -h \{ \nu_i I_{iz} + \nu_j I_{jz} + J_{ij} [1/2 (I_{i+} \cdot I_{j-} + I_{i-} \cdot I_{j+}) + I_{iz} \cdot I_{jz}] \}$$

2. Détermination des niveaux d'énergie stationnaires.

Les niveaux d'énergie sont les valeurs propres de la matrice hamiltonienne. On commence donc par la recherche des fonctions de base que l'on classe de façon à grouper celles qui se mélangent entre elles, c'est-à-dire celles qui correspondent à un même moment magnétique total parallèle à H_0 .

Lorsque nous avons affaire à des groupes de noyaux identiques, nous pouvons obtenir les fonctions propres de chaque groupe séparé à l'aide de la théorie des groupes et ainsi le calcul des niveaux d'énergie est simplifié, les fonctions de base totales étant sous une forme plus « évoluée ».

On établit ensuite la matrice et on résout l'équation séculaire. S'il s'agit de deux noyaux, cette équation est du 2^e degré, mais si le nombre de noyaux augmente elle devient vite difficile à résoudre. On peut alors se servir d'un calculateur électronique. Mais, dans beaucoup de cas, on peut utiliser la méthode de calcul de perturbation, en considérant l'énergie d'interaction entre deux noyaux comme étant une énergie perturbante. L'ordre de perturbation nécessaire est déterminé par le rapport $\frac{J}{\delta}$, J étant la constante d'interaction entre deux spins, δ la différence entre les fréquences de résonance des deux spins.

a) Si $\frac{J}{\delta} \ll 1$, un calcul de perturbation du 1^{er} ordre est suffisant, ce qui revient à dire que I_z sera le bon nombre quantique.

Soit alors, une molécule composée de deux groupes de noyaux identiques, A et B, si $\sum_A I_z = m_A$, $\sum_B I_z = m_B$, les valeurs propres sont obtenues directement :

$$E_{m_A, m_B} = -h (\nu_A m_A + \nu_B m_B + J_{AB} m_A m_B)$$

b) Si $\frac{J}{\delta} < 1$, l'écart entre la constante de couplage J et le déplacement chimique devient plus faible. Dans ce cas on utilise le calcul de perturbation au 2^e ordre. Cette méthode de calcul a été employée pour la première fois par ANDERSON (9) qui l'a appliquée à la molécule d'alcool éthylique.

c) Si $\frac{J}{\delta} \sim 1$, nous devons faire un calcul complet sans approximation. Ce cas est assez fréquent en champ faible où un déplacement chimique « effectif » apparaît dans le calcul grâce au couplage de deux noyaux de nature différente. L'aide d'un ordinateur électronique est alors indispensable.

d) Si $\frac{J}{\delta} \gg 1$, les fonctions d'onde stationnaire peuvent alors être déterminées avant les valeurs propres, car les noyaux devenant équivalents, il devient possible d'obtenir directement ces fonctions. On pourra, pour ce faire, utiliser la théorie des groupes (10).

3. Transitions et règles de sélection.

Si $m = \sum_i I_{z_i}$ pour tous les noyaux, la loi de sélection pour les transitions est $\Delta m = \pm 1$ lorsque le champ H_1 a une faible amplitude.

D'autre part, il n'y aura pas de transition entre un état symétrique et un état antisymétrique, règle générale en mécanique quantique.

Reprenons alors le cas d'une molécule contenant deux groupes de noyaux équivalents, A et B, pour lesquels $\frac{J}{\delta} \ll 1$. La résonance des noyaux du groupe A aura lieu pour $\Delta m_A = \pm 1$, celle des noyaux du groupe B pour $\Delta m_B = \pm 1$, d'où il résulte que la résonance des noyaux du groupe A apparaîtra sous la forme d'un multiplet dont le nombre de composantes est donné par la somme $2M_B + 1$ où $M_B = \sum_B I_B$, I_B spin de chaque noyau B. Si tous les noyaux sont des protons, on peut donner la règle qu'un groupement H_n décompose la raie d'un groupement voisin en $n + 1$ composantes.

4. Détermination des fonctions d'ondes stationnaires.

De nouveau, on doit envisager les deux cas extrêmes $\frac{J}{\delta} \ll 1$ et $\frac{J}{\delta} \gg 1$. Dans le premier cas les fonctions d'onde stationnaire seront simplement les produits des fonctions de spin. Dans le deuxième cas, elles seront une combinaison linéaire des fonctions, produit de spins, les coefficients étant obtenus par la théorie des groupes, par exemple.

Dans le cas général, les fonctions propres seront aussi une combinaison linéaire des fonctions produit de spins, mais les coefficients seront obtenus après avoir diagonalisé la matrice hamiltonienne. Ils seront égaux aux éléments de la matrice de transformation, puisque la diagonalisation revient à un changement de base.

Si A est la matrice de transformation, H , l'hamiltonien et E , la matrice des valeurs propres :

$$E = A^{-1}HA$$

soit :

$$HA = AE$$

les éléments de la matrice et donc les coefficients devront satisfaire à la relation :

$$\sum_n H_{mn} a_{nq} = E_q a_{mq}$$

Les coefficients seront déterminés par le fait que les fonctions propres doivent être normalisées.

5. Intensités relatives des transitions.

On sait que la probabilité de transition entre un état m et un état n est proportionnelle à la valeur de l'expression suivante :

$$\langle n | V | m \rangle^2$$

V étant l'énergie perturbante provoquant les transitions.

Si nous avons deux noyaux i et j , lorsque nous serons sur la résonance du noyau i , l'énergie perturbante sera proportionnelle au moment magnétique total suivant l'axe des x , puisque nous avons appliqué un champ H_1 tournant dans le plan xy , donc à cette fréquence proportionnelle à :

$$\mu_x = \gamma_i \hbar [I_{ix} + I_{jx}]$$

Si nous avons une transition entre un état m et un état n , l'intensité relative sera alors :

$$\langle n | (I_{ix} + I_{jx}) | m \rangle^2$$

m et n représentant les fonctions propres.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE DU SPECTRE DU TRIÉTHYLPHOSPHITE

Dans ce chapitre nous examinerons d'abord le spectre du triéthylphosphite en champ élevé. Nous en déduirons les valeurs des constantes d'interaction avec la précision qu'il est possible d'atteindre. Ainsi, nous pourrions calculer le spectre théorique approximatif dans le champ magnétique terrestre et le comparer au spectre expérimental obtenu.

A. Spectre en champ élevé.

Le spectre du triéthylphosphite a été obtenu à 40 MHz par AXTMANN et SHULER (11). Pour une telle fréquence du champ H_1 le déplacement chimique entre les protons du groupe méthyle et ceux

du groupe méthylène est de l'ordre de 100 Hz et la constante d'interaction entre les protons de ces deux groupes est d'environ 10 Hz. Donc :

$$\frac{J}{\delta} = 0,1$$

Un tel rapport nécessite un calcul de perturbation au second ordre.

Ce calcul a été fait par FINAZ (12) qui a ainsi obtenu un spectre théorique correspondant bien au spectre expérimental.

De ce spectre en champ fort nous avons retenu les valeurs des constantes d'interaction qui en ont été déduites :

$$\begin{aligned} J_{\text{CH}_2\text{CH}_3} &= 6,9 \text{ Hz} \\ J_{\text{PCH}_2} &= 7,9 \text{ Hz} \end{aligned}$$

La constante d'interaction entre les protons de CH_3 et le phosphore n'a pu être déterminée.

Les valeurs de ces constantes nous serviront pour le calcul du spectre en champ faible.

B. Spectres en champ faible.

1. Spectre expérimental.

Le triéthylphosphite n'a pas été désoxygéné, car on s'est aperçu que deux désoxygénations successives n'avaient eu aucun effet sur le spectre du triéthylphosphate.

Ce produit a donc été placé directement dans le porte-échantillon. Nous avons ensuite laissé s'uniformiser la température à 20°C. La valeur de l'amplitude du champ H_1 , qui donne la meilleure résolution spectrale, a été déterminée et fixée à $\sim 10 \mu\text{Gs}$.

Le spectre obtenu est celui donné par la figure 4.

2. Spectres théoriques.

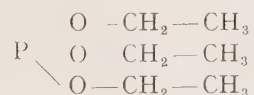
Nous avons fait notre premier calcul de spectre en champ faible pour le triéthylphosphate (13), à partir des constantes obtenues en champ fort que nous avons supposées être de même signe. Ce calcul nous a permis de conclure que la constante d'interaction J_{PCH_3} était égale à la distance des deux raies centrales. Or, le spectre du triéthylphosphate a une forme approximativement identique à celle du spectre du triéthylphosphite.

Donc la distance de ces deux raies sur le spectre du triéthylphosphite nous a permis de déterminer J_{PCH_3} en valeur absolue :

$$|J_{\text{PCH}_3}| = 0,55 \text{ Hz} \pm 0,05 \text{ Hz}$$

A partir de la valeur de cette constante et de celles des deux constantes $J_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$ et J_{PCH_2} obtenues en champ fort, nous avons calculé le spectre théorique du triéthylphosphite dans le champ magnétique terrestre. Dans ce qui suit, nous allons donner les principales étapes de ce calcul.

La molécule du triéthylphosphite a comme formule :



Les trois groupements éthyle sont équivalents ; d'autre part la distance de l'un par rapport à l'autre étant assez importante, nous pouvons supposer que le couplage indirect entre eux est négligeable. Donc, si nous adoptons la notation de BERNSTEIN, POPLÉ et SCHNEIDER (14), nous dirons que nous avons à traiter le cas XA_2B_3 , X se rapportant au phosphore, A aux protons de CH_2 , B aux protons de CH_3 .

Mais l'étude de ce cas XA_2B_3 peut se ramener à l'étude de deux cas A_2B_3 symétriques. C'est ce que nous allons démontrer.

Dans le champ magnétique terrestre, le noyau du phosphore résonne à une fréquence sensiblement égale à 780 Hz et le proton à 1 925 Hz. D'où :

$$\delta = 1\,145 \text{ Hz}$$

D'autre part, la constante d'interaction entre les protons de CH_2 et le phosphore est :

$$J_{\text{PCH}_2} = 6,9 \text{ Hz}$$

Entre les protons de CH_3 et le phosphore :

$$J_{\text{PCH}_3} = 0,55 \text{ Hz}$$

Donc dans les deux cas :

$$\frac{J}{\delta} \ll 1$$

Pour ces deux couplages, un calcul de perturbation au 1^{er} ordre est alors suffisant, ce qui se traduit dans l'hamiltonien par la disparition des produits des composantes en x et y des moments cinétiques du phosphore et du proton.

L'hamiltonien devient alors :

$$-\frac{\mathcal{H}'}{h} = \nu_A \sum_A \mathbf{I}_{Az} + \nu_A \sum_B \mathbf{I}_{Bz} + \nu_X \mathbf{I}_{Xz} + J_{XA} \mathbf{I}_{Xz} \sum_A \mathbf{I}_{Az} + J_{XB} \mathbf{I}_{Xz} \sum_B \mathbf{I}_{Bz} \\ + \text{termes de couplage A-B}$$

Autrement dit, le couplage entre phosphore et hydrogène n'introduit aucun terme non diagonal, donc aucun mélange entre les états de base. Ceci nous permet de diviser l'hamiltonien en deux parties, l'une pour laquelle le noyau de phosphore est dans l'état $+1/2$, l'autre dans l'état $-1/2$.

On a ainsi deux hamiltoniens correspondant à deux cas A_2B_3 symétriques :

$$-\frac{\mathcal{H}'(1)}{h} = \left(\nu_A + \frac{1}{2} J_A \right) \sum_A \mathbf{I}_{Az} + \left(\nu_A + \frac{1}{2} J_{XB} \right) \sum_B \mathbf{I}_{Bz} + \frac{1}{2} \nu_X \\ + \text{termes de couplage A-B}$$

$$-\frac{\mathcal{H}'(2)}{h} = \left(\nu_A - \frac{1}{2} J_{XA} \right) \sum_A \mathbf{I}_{Az} + \left(\nu_A - \frac{1}{2} J_{XB} \right) \sum_B \mathbf{I}_{Bz} - \frac{1}{2} \nu_X \\ + \text{termes de couplage A-B}$$

Posons :

$$\begin{aligned} \nu_A + 1/2 J_{XA} &= \nu_{A1} & \nu_A - 1/2 J_{XA} &= \nu_{A2} \\ \nu_A + 1/2 J_{XB} &= \nu_{B1} & \nu_A - 1/2 J_{XB} &= \nu_{B2} \end{aligned}$$

et :

$$M_A = \sum_A I_{A_z}$$

$$M_B = \sum_B I_{B_z}$$

Comme nous ne nous intéressons qu'aux transitions du proton on peut ne pas tenir compte de ν_x . D'où :

$$-\frac{\mathcal{H}'(1)}{h} = \nu_{A1} M_A + \nu_{B1} M_B + \text{termes du couplage A-B}$$

$$-\frac{\mathcal{H}'(2)}{h} = \nu_{A2} M_A + \nu_{B2} M_B + \text{termes du couplage A-B}$$

Le spectre du triéthylphosphite est donc le résultat de deux spectres A_2B_3 symétriques. Il nous suffira alors de ne faire le calcul que sur un cas A_2B_3 .

Finalement on peut dire que le rôle du phosphore dans le spectre de cette molécule est d'introduire un déplacement chimique entre les protons du groupement méthylène et ceux du groupement méthyle.

Dans tout ce qui précède, les constantes de couplage sont prises en valeurs algébriques, car elles peuvent être soit négatives, soit positives.

Cependant, remarquons que le signe $J_{CH_2-CH_3}$ n'apparaîtra pas dans le spectre, vu la symétrie de celui-ci. Quant aux constantes J_{PCH_2} et J_{PCH_3} , nous pouvons déterminer si elles sont de même signe ou de signe opposé.

Nous allons envisager les deux cas :

a) J_{PCH_2} et J_{PCH_3} sont de même signe. Nous aurons, pour une partie du spectre, en prenant les valeurs absolues de J_{PCH_2} et de J_{PCH_3} :

$$\delta = \frac{|J_{PCH_2} - J_{PCH_3}|}{2}$$

et :
pour la symétrie :

$$\delta = \frac{|J_{PCH_2} + J_{PCH_3}|}{2}$$

b) J_{PCH_2} et J_{PCH_3} sont de signes opposés :

$$\delta = \frac{|J_{PCH_2} + J_{PCH_3}|}{2}$$

pour la symétrie :

$$\delta = \frac{|J_{PCH_2} - J_{PCH_3}|}{2}$$

Donc entre ces deux cas, le déplacement chimique varie de $2 |J_{PCH_3}|$.

Nous avons fait le calcul pour les deux cas.

Pour ce faire nous avons utilisé les calculs faits par WIBERG et NIST (15) pour des cas A_2B_3 ayant des rapports $\frac{J}{\delta}$ différents. Nous avons interpolé entre les deux cas qui encadraient le nôtre.

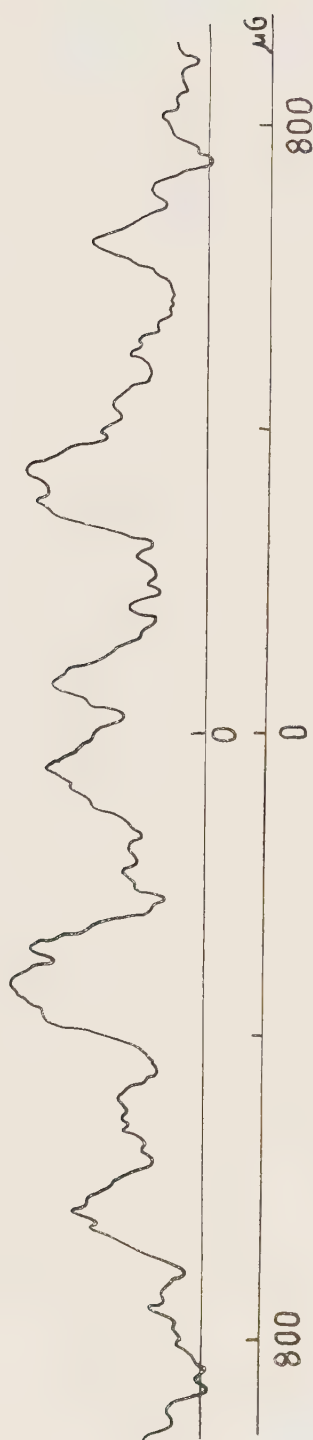
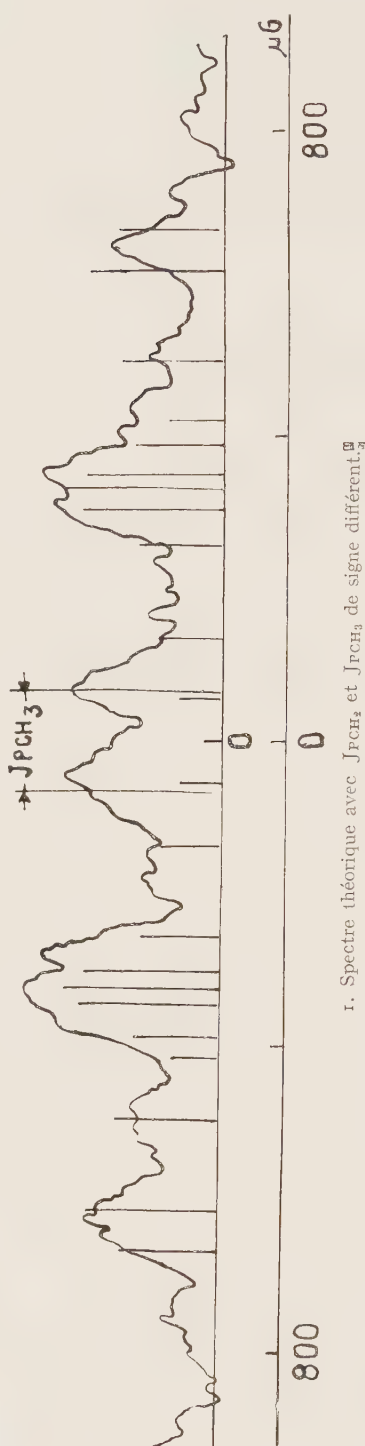
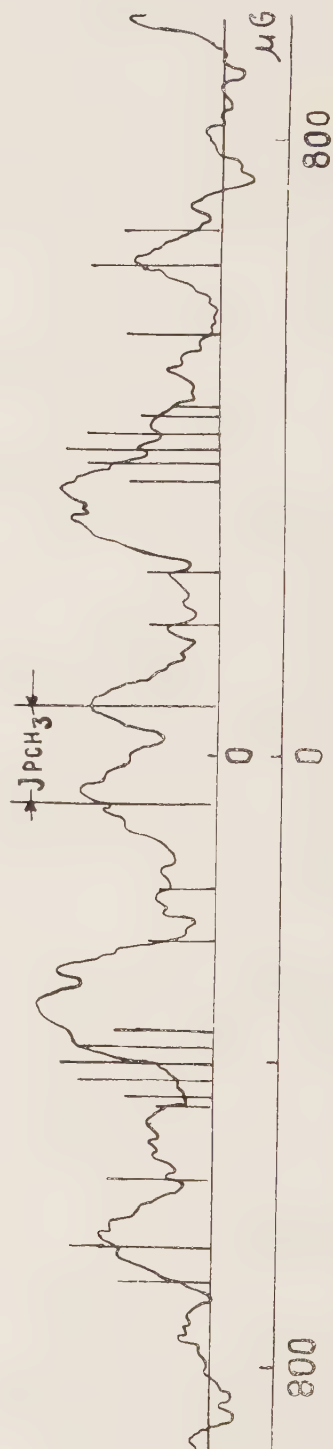


FIG. 4. — Spectre R. M. N. du triéthylphosphite dans le champ magnétique terrestre.



1. Spectre théorique avec J_{POCH_2} et J_{POCH_3} de signe différent.



2. Spectre théorique avec J_{POCH_2} et J_{POCH_3} de même signe.

FIG. 5. — Comparaison du spectre expérimental et des spectres calculés.



1. Spectre expérimental.

2. Spectre calculé par ordinateur I. B. M.

FIG. 6.

Ensuite nous avons comparé le spectre expérimental aux deux spectres théoriques obtenus. Cette comparaison nous a permis de conclure que J_{PCH_2} et J_{PCH_3} étaient de signes contraires (16).

Cependant le spectre ne peut nous dire laquelle des deux est négative.

3. Spectre calculé par un ordinateur I. B. M.

Lorsqu'il a été établi que J_{PCH_2} et J_{PCH_3} étaient de signes opposés, nous avons fait calculer le spectre par un ordinateur I. B. M. 709. Le programme (17) utilisé était le même que celui dont se servirent WIBERG et NIST (15) pour les différents cas qu'ils étudièrent, ainsi que FINAZ (12) pour le triéthylphosphate.

Pour ce calcul nous avons pris pour 1/2 largeur de raie : 0,35 Hz.

Ce spectre coïncide à la précision de nos mesures, avec le spectre expérimental.

QUATRIÈME PARTIE

INTERPRÉTATION DES INTERACTIONS $\text{P}^{31} - \text{H}^1$

Dans cette dernière partie, nous verrons quelle est la nature du couplage noyau-noyau dans les liquides et comment exprimer celui-ci en fonction des données moléculaires et, tout particulièrement, en fonction des orbitales électroniques. Mais, possédant peu de données quantitatives sur la structure électronique des molécules du genre de celles qui sont étudiées ici, nous nous bornerons à faire une étude qualitative qui nous permettra, en particulier, de justifier dans une certaine mesure les valeurs et les signes relatifs des constantes d'interaction.

A. Nature de l'interaction noyau-noyau.

Dans une molécule, deux spins nucléaires peuvent être couplés, soit par interaction dipolaire directe, soit par interaction indirecte grâce au couplage spin noyau-spin électron et spin électron-spin électron.

L'interaction dipolaire est anisotrope. En conséquence, elle ne se manifeste pratiquement que dans les solides, son énergie étant très faible par rapport à kT . On pourrait la mettre en évidence dans les liquides si les molécules étaient orientées par une cause extérieure.

L'interaction spin noyau-spin noyau par l'intermédiaire des électrons dépend évidemment des couplages spin électron-spin noyau et spin électron-spin électron. Ce dernier est régi pour deux électrons appartenant à différents atomes, par la théorie de la liaison covalente, pour deux électrons appartenant à un même atome par la règle de Hund. L'interaction spin noyau-spin électron n'est pas encore expliquée de façon très claire dans le cas général. Nous allons rappeler l'expression de son énergie dans les cas simples où elle est mieux connue, en vue de clarifier le mécanisme de l'interaction indirecte spin noyau-spin noyau.

1. Interaction magnétique électron-noyau.

L'interaction magnétique entre électron et noyau se compose de deux parties :

a) Interaction entre le moment magnétique de spin du noyau et le moment magnétique orbital de l'électron.

γ_e et γ_N étant respectivement les rapports gyromagnétiques de l'électron et du noyau, r_j la distance de l'électron j au noyau, l'expression de l'énergie de cette interaction s'écrit :

$$V_{LN} = \sum_j \gamma_e \gamma_N \hbar^2 \frac{\vec{l}_j \cdot \vec{I}}{r_j^3} \quad [1]$$

b) Interaction dipolaire spin noyau-spin électron :

$$V_{SN} = \sum_j \gamma_e \gamma_N \hbar^2 \left[-\frac{\vec{S}_j \cdot \vec{I}}{r_j^3} + \frac{3(\vec{S}_j \cdot \vec{r}_j)(\vec{I} \cdot \vec{r}_j)}{r_j^5} \right] \quad [2]$$

Puisque chaque terme de cette expression ne dépend que des coordonnées d'un seul électron, l'espérance mathématique de V_{SN} au premier ordre peut être exprimée par la somme des contributions de chaque électron. La contribution d'un électron « s » est anormale (18) et peut s'écrire sous la forme suivante :

$$V_{SN} = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_N \hbar^2 \varphi^2(0) (\vec{S} \cdot \vec{I})$$

où $\varphi(0)$ représente la valeur de la fonction d'onde orbitale de l'électron « s » à l'emplacement du noyau.

Cette expression représente l'interaction, dite de Fermi.

Pour les électrons « non-s », nous devons utiliser les expressions originales [1] et [2] qui prennent une valeur importante dans les solides, mais négligeable dans les liquides à cause du mouvement brownien, la valeur moyenne de cette interaction anisotrope étant nulle.

2. Interaction indirecte entre deux noyaux.

L'interaction indirecte provient, comme nous l'avons déjà dit, du couplage des électrons, eux-mêmes couplés à ces noyaux. De façon plus précise on dit que la distorsion (19) de la fonction d'onde électronique en est la cause.

Cependant, il est très difficile d'estimer théoriquement la valeur de cette interaction au moyen de la structure électronique des molécules, à cause de l'ignorance que nous avons des états excités des molécules. On peut, à la rigueur, rendre compte des aspects qualitatifs de cette interaction, au moyen de la théorie, lorsque les électrons couplés par interaction de Fermi, aux deux noyaux, forment entre eux une liaison covalente directe.

Si les deux noyaux sont séparés par un ou plusieurs atomes, on ne peut plus mettre en évidence le couplage direct des spins des électrons correspondant à ces deux noyaux, à l'aide de l'approximation habituelle. Afin de déterminer théoriquement la constante de couplage entre deux noyaux, on doit donc utiliser des approximations d'ordre plus élevé (20 a). Dans ce cas on peut admettre la possibilité d'un couplage parallèle entre les spins nucléaires pouvant résulter d'un couplage parallèle des spins des électrons correspondants. Bien que le problème du couplage parallèle ne soit pas résolu, un essai intéressant pour expliquer une telle possibilité a été fait par GUTOWSKY, KARPLUS et GRANT (20 b) dans le cas simple de CH_2 . Leur théorie peut s'expliquer de la façon suivante :

Soit deux protons représentés par A et B et leurs électrons a et b respectivement. Ces derniers forment des liaisons covalentes avec les électrons du carbone représentés c_1 et c_2 respectivement et, dans une première approximation, il semble qu'il n'y ait aucune corrélation entre ces deux liaisons. Cependant, il y a deux mécanismes donnant le couplage entre les spins des électrons a et b .

1) Le recouvrement entre les orbitales de a et b provoque une liaison plus ou moins importante entre eux, et donne un couplage antiparallèle entre les spins de ces deux électrons.

2) D'autre part, en accord avec la règle de Hund, les électrons d'un même atome alignent leurs spins parallèlement, pourvu que le principe d'exclusion ne soit pas contredit. D'où il résulte un couplage parallèle entre les spins de a et b via les liaisons covalentes $a - c_1$ et $b - c_2$.

Afin de comprendre qualitativement nos résultats expérimentaux, nous avons tenté de généraliser ces mécanismes au cas de deux noyaux séparés par plusieurs atomes.

Étant donné que l'énergie d'interaction de Fermi est minimale lorsque le spin nucléaire est antiparallèle au spin électronique, nous pouvons supposer que l'« effet direct » 1) donne toujours un couplage antiparallèle des spins nucléaires et que l'« effet indirect » 2) donne un couplage, soit parallèle, soit antiparallèle, suivant le nombre d'atomes intermédiaires.

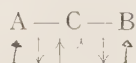
Ceci peut être schématisé comme suit, les flèches en caractère gras représentant les spins des noyaux :

1) Effet direct → couplage antiparallèle :



2) Effet indirect :

— avec nombre d'atomes intermédiaires impair → couplage parallèle :



— avec nombres d'atomes intermédiaires pair → couplage antiparallèle :



La constante d'interaction sera donc due à la somme des contributions de ces différents effets, le couplage antiparallèle ayant une énergie opposée à celle du couplage parallèle.

B. Interaction noyau-noyau et structure moléculaire.

D'après ce qui précède, il ressort que le couplage noyau-noyau dans les structures à l'état liquide est fonction du caractère des électrons de liaison, de la nature de la liaison et de la structure géométrique de la molécule.

1. Caractère « s » des électrons de liaison.

L'interaction spin-noyau—spin-électron dépend essentiellement, comme nous venons de le voir, du caractère « s » des électrons de liaison. Donc, la constante d'interaction nous renseignera en particulier, sur la nature de l'hybridation des orbitales liantes.

2. Nature des liaisons.

Le couplage direct électron-électron sera d'autant plus grand que le recouvrement des orbitales sera plus important. D'autre part, aucun échange électronique ne se produisant entre deux ions

parfaits (à couches électroniques complètes), plus une liaison sera ionique moins la constante d'interaction sera grande.

3. Structure géométrique de la molécule.

Le recouvrement des orbitales ou la valeur de l'intégrale d'échange est très sensible à la distance des atomes auxquels appartiennent les électrons occupant ces orbitales et donc, par voie de conséquence, aux angles de liaison (20). De la valeur de la constante d'interaction on peut alors déduire, dans une certaine mesure, la position relative des atomes dans la molécule.

C. Interprétation des valeurs relatives des constantes d'interaction $P^{31}-H^1$ dans les triéthyl, phosphate, phosphite et phosphine.

Nous comparerons les valeurs des constantes d'interaction J_{PCH_3} et J_{PCH_2} dans chacune de ces substances ; ensuite nous justifierons la différence des J_{PCH_3} , d'une part et des J_{PCH_2} , d'autre part, d'une molécule à une autre.

1. Différence entre J_{PCH_3} et J_{PCH_2} .

Nous supposons ici que la constante d'interaction J est égale à la somme des contributions, dont l'une est due au couplage passant par la liaison directe phosphore-hydrogène et l'autre au couplage passant par la chaîne moléculaire. Mais, il est bien évident que, pour une étude quantitative, toutes les possibilités de liaison indirecte entre phosphore et hydrogène doivent être considérées. Or, d'après ce qui a été exposé précédemment, les deux contributions sont de même signe pour le couplage du phosphore avec l'hydrogène du groupement méthylène dans les triéthyl, phosphate et phosphite, d'une part et, du groupement méthyle dans le triéthylphosphine, d'autre part. Elles sont de signes différents pour l'hydrogène du groupement méthyle dans les triéthyl, phosphate et phosphite et, du groupement méthylène dans le triéthylphosphine. On doit donc s'attendre à ce que les constantes d'interaction dans le premier cas soient plus importantes que dans le deuxième cas, ce que confirme le tableau suivant.

SUBSTANCES	J_{PCH_3}			J_{PCH_2}			SIGNES RELATIFS
	Valeur expérimentale (Hz)	Effet direct	Effet indirect	Valeur expérimentale	Effet direct	Effet indirect	
$(CH_3-CH_2-O)_3-P=O..$	0,84	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow$	8,4	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	identiques
$(CH_3CH_2-O)_3-P.....$	0,55	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow$	7,9	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	contraires
$(CH_3-CH_2)_3-P^{(1)}.....$	13,7	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	0,5	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow$	contraires

(1) Résultats donnés par P. T. NARASIMHAN et M. T. ROGERS. — *J. Chem. Phys.*, 1961, 34, 1043.

2. Différence entre les constantes d'interaction d'une molécule à l'autre.

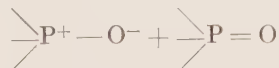
La comparaison est surtout intéressante entre le triéthylphosphate et le triéthylphosphite ; car, la situation des hydrogènes étant presque identique dans les deux composés, les constantes

d'interaction J_{PCH_3} et J_{PCH_2} sont de signe identique dans le premier et de signe différent dans le deuxième.

Nous nous proposons de montrer que cette différence provient principalement du caractère des électrons de liaison du phosphore.

a) Caractère des électrons de liaison du phosphore dans le triéthylphosphate.

Dans la molécule de triéthylphosphate, la liaison entre l'oxygène non lié au groupement éthyle et le phosphore, est partiellement ionique et partiellement double (21).



La liaison ionique conduit à une hybridation sp^3 des orbitales liantes du phosphore :



La liaison double partielle perturbe un peu l'hybridation pure sp^3 , le mélange des fonctions d'onde des électrons « s » et « p » étant légèrement différent dans cette deuxième configuration.

L'hybridation sp^3 a pour conséquence de renforcer le couplage électron-noyau de par le caractère « s » des électrons de liaison, et le couplage électron-électron à cause de l'étendue des orbitales.

b) Caractère des électrons de liaison dans le triéthylphosphite.

Il est bien évident que dans ce composé, l'hybridation sp^3 est beaucoup plus faible que dans le triéthylphosphate, mais non négligeable, l'angle entre les liaisons P—O étant d'environ 100° dans les phosphites (22).

Les couplages électron-noyau et électron-électron sont donc plus faibles dans le triéthylphosphite que dans le triéthylphosphate. Ce qui explique que, si J_{PCH_2} a le même signe dans les deux composés, J_{PCH_3} dans la première molécule est de signe contraire à J_{PCH_3} dans la deuxième, la liaison directe P—H étant plus forte dans celle-ci.

CONCLUSION

La résonance magnétique nucléaire dans le champ magnétique terrestre se révèle être utile pour la mesure des constantes d'interaction inférieures à un cycle, la précision dépassant $\pm 0,02$ Hz. D'autre part, l'absence de déplacement chimique donne des formes de spectres tout à fait différentes de celles obtenues en champ fort, et qui, dans certains cas, permettent de déterminer les signes relatifs des constantes d'interaction.

C'est ainsi que nous avons pu affirmer que les constantes d'interaction J_{PCH_2} et J_{PCH_3} dans le triéthylphosphite, étaient de signes différents, comme il avait été affirmé auparavant que J_{PCH_2} et J_{PCH_3} , dans le triéthylphosphate, étaient de même signe.

Une étude qualitative de la structure électronique de ces deux molécules nous a permis, dans une certaine mesure, de justifier cette différence.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) HOCHSTRASSER (G.). — *Helvetica Physica acta*, 1961, 34, p. 189-239.
- (2) ERBEIA (A.). — Interaction indirecte entre spins différents dans les champs très faibles. Thèse, Paris, 1961.
- (3) BLOCH (F.). — *Phys. Rev.*, 1946, 70, 460.
- (4) MANUS, *Arch. des Sc. Genève*, 1956, 9, 345.
- (5) MERCK. — Thèse (à paraître).
- (6) NARASIMHAN (P. T.) et ROGERS (M. T.). — *J. Chem. Phys.*, 1961, 34, 1049.
- (7) GUTOWSKY, McCALL et SLICHTER. — *Phys. Rev.*, 1951, 84, 589.
- (8) GUTOWSKY, McCALL et SLICHTER. — *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 279.
- (9) ANDERSON. — *Phys. Rev.*, 1956, 102, 151.
- (10) BRIGHT WILSON. — *J. Chem. Phys.*, 1957, 27, 60.
- (11) SHULER (W. E.) et AXTMANN (R. C.). — D. P. 474, *Savannah River, Lab. Dupont de Nemours Cy*, Aiken (South Carolina).
- (12) FINAZ. — *Diplôme Institut de Physique de Genève*.
- (13) BÉNÉ, DUVAL, FINAZ et HOCHSTRASSER. — *C. R.*, 1963, 256, 2365.
- (14) BERNSTEIN, POPLE et SCHNEIDER. — *Can. J. Chem.*, 1957, 35, 65.
- (15) WIBERG et NIST. — Interpretation of N. M. R. Spectra.
- (16) BÉNÉ, DUVAL, FINAZ, HOCHSTRASSER et KOÏDÉ. — *Physics Letters*, 1963, 7, 34.
- (17) BOTHNER-BY (A. A.). — *Mellon Institute*, Pittsburgh, U. S. A.
- (18) KOÏDÉ et OGUCHI. — Theories on the magnetic Properties of compounds. *Adv. in Chem. Phys.*, V, Interscience Publishers.
- (19) ABRAGAM. — Principe du magnétisme nucléaire.
- (20 a) McCONNEL (H. M.). — *J. Chem. phys.*, 1955, 23, 2454.
- (20 b) GUTOWSKY, KARPLUS et GRANT. — *J. Chem. Phys.*, 1959, 31, 1153.
- (21) PAULING. — The nature of the chemical bond.
- (22) VAN WAZER. — Phosphorus and its compounds, 1, Interscience Publishers.

Vu :

Les membres du Jury,

MM. PARIS
MERLIN
BÉNÉ
ERBEIA

Vu et approuvé :

Le Doyen
de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 14 avril 1964

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

